

PATENT COOPERATION TREATY

WO 00/69933
PCT/EP00/02780

05/12 + Dr. Müller

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU				z.St.	O	Sch					
To:				St	SRP	Sih	Da	Kos	God	SB	FSB
CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH				DEGUSSA-HÜLS							
Patente - Marken				PATENTE & MARKEN							
Bau 1042 - PB 15				Standort Marl							
D-45764 Marl				EM/02/WZ/A							
ALLEMAGNE				30. NOV. 2000							
				Sch	Ra	Abi					
				EV	PSS	Termin:					
										→HU	

Date of mailing (day/month/year) 23 November 2000 (23.11.00)		
Applicant's or agent's file reference O.Z. 5452-WO		
IMPORTANT NOTICE		
International application No. PCT/EP00/02780	International filing date (day/month/year) 30 March 2000 (30.03.00)	Priority date (day/month/year) 12 May 1999 (12.05.99)
Applicant CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
AU, KR, US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
BR, CA, CN, EP, IL, JP, NO, NZ, PL, RU

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 23 November 2000 (23.11.00) under No. WO 00/69933

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/02780

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F220/34 A01N33/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 204 312 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS) 10 December 1986 (1986-12-10)	
A	DE 196 46 965 A (RÖHM GMBH) 4 June 1998 (1998-06-04)	
A	EP 0 862 859 A (HÜLS AG) 9 September 1998 (1998-09-09) cited in the application	
A	WO 91 12282 A (H.B. FULLER LICENSING & FINANCING INC.) 22 August 1991 (1991-08-22)	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 July 2000

Date of mailing of the international search report

02/08/2000

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

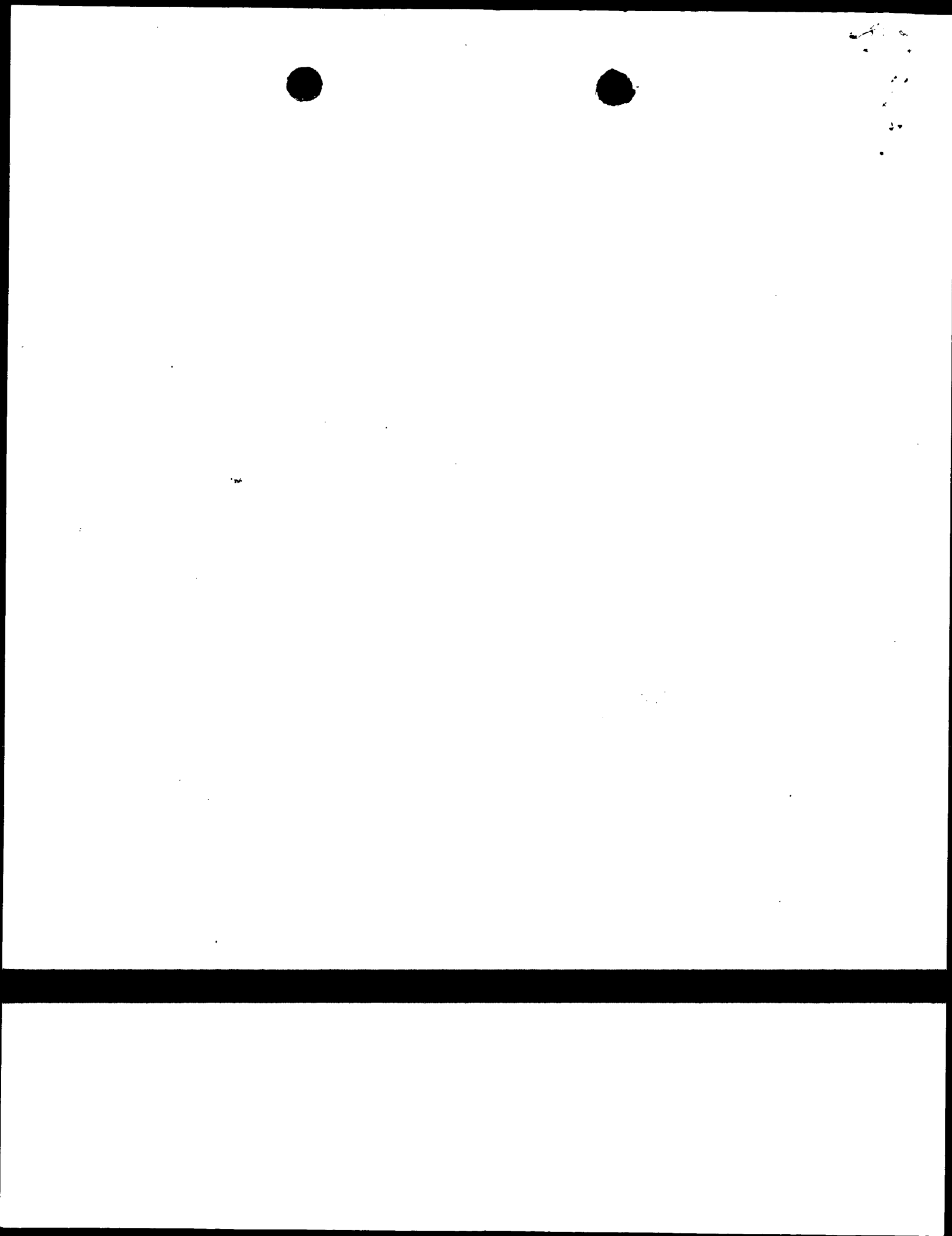


INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
EP 00/02780

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 204312 A	10-12-1986	US 4708870 A	24-11-1987
		AU 584427 B	25-05-1989
		AU 5809286 A	11-12-1986
		BR 8602524 A	27-01-1987
		CA 1271893 A	17-07-1990
		DE 3673244 D	13-09-1990
		DK 258486 A	04-12-1986
		IL 78979 A	29-04-1990
		IN 166373 A	21-04-1990
		JP 61282304 A	12-12-1986
		NO 862189 A	04-12-1986
		NZ 216359 A	29-08-1989
DE 19646965 A	04-06-1998	DE 19654897 A	04-06-1998
		AU 5051498 A	03-06-1998
		WO 9821253 A	22-05-1998
		EP 0938511 A	01-09-1999
EP 862859 A	09-09-1998	DE 19709076 A	10-09-1998
		CA 2231120 A	06-09-1998
		JP 10251340 A	22-09-1998
		NO 980980 A	07-09-1998
WO 9112282 A	22-08-1991	NONE	



PATENT COOPERATION TREATY

EO/US
PCT/EP00/02780

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
in its capacity as elected Office

Date of mailing: 23 November 2000 (23.11.00)	
International application No.: PCT/EP00/02780	Applicant's or agent's file reference: O.Z. 5452-WO
International filing date: 30 March 2000 (30.03.00)	Priority date: 12 May 1999 (12.05.99)
Applicant: OTTERSBACH, Peter et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

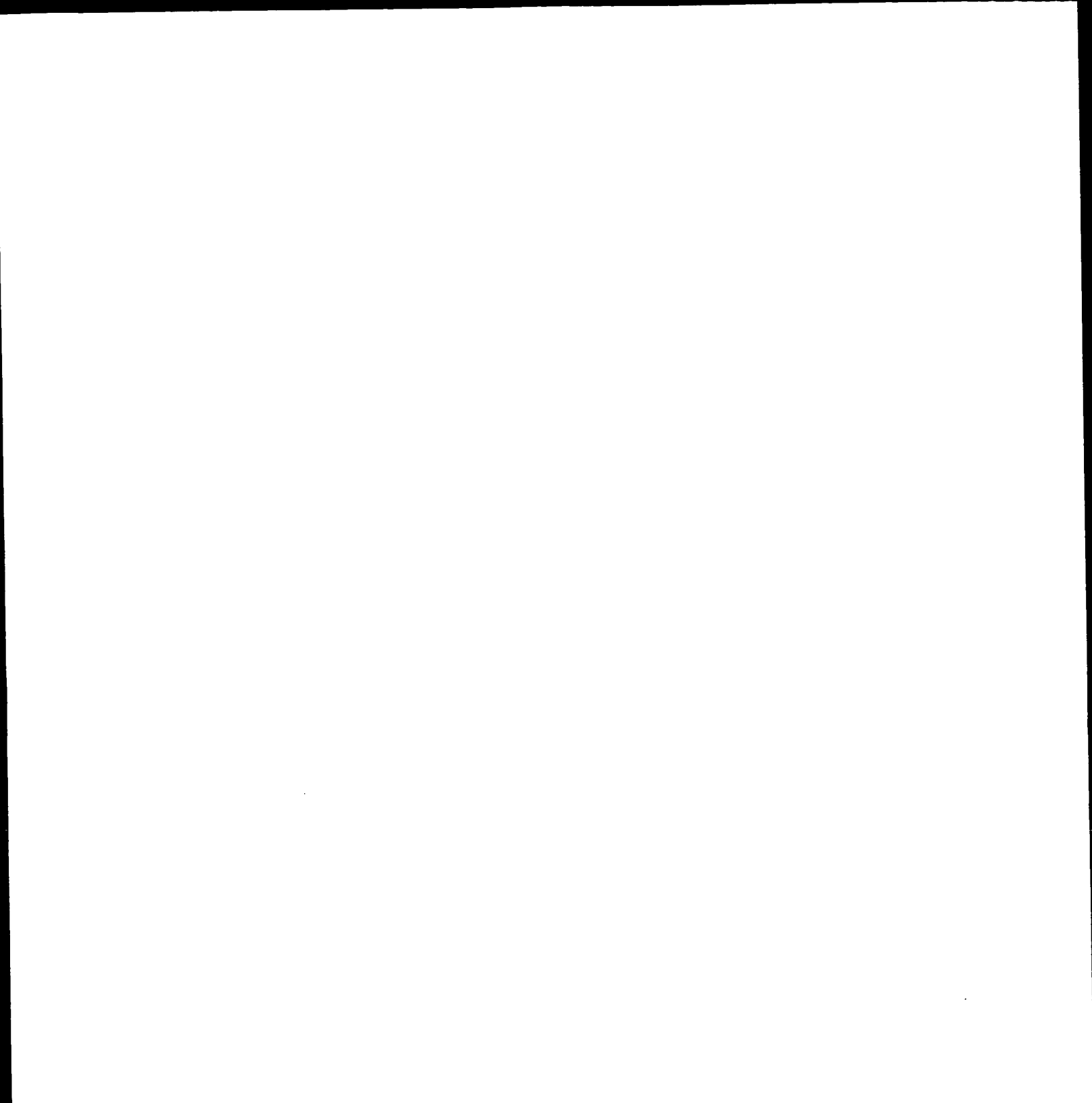
☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:
08 September 2000 (08.09.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer: J. Zahra Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---



Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

7/926507

8.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference O.Z. 5452-WO	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/02780	-International filing date (day/month/year) 30 March 2000 (30.03.00)	Priority date (day/month/year) 12 May 1999 (12.05.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 220/34, A01N 33/12		
Applicant CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

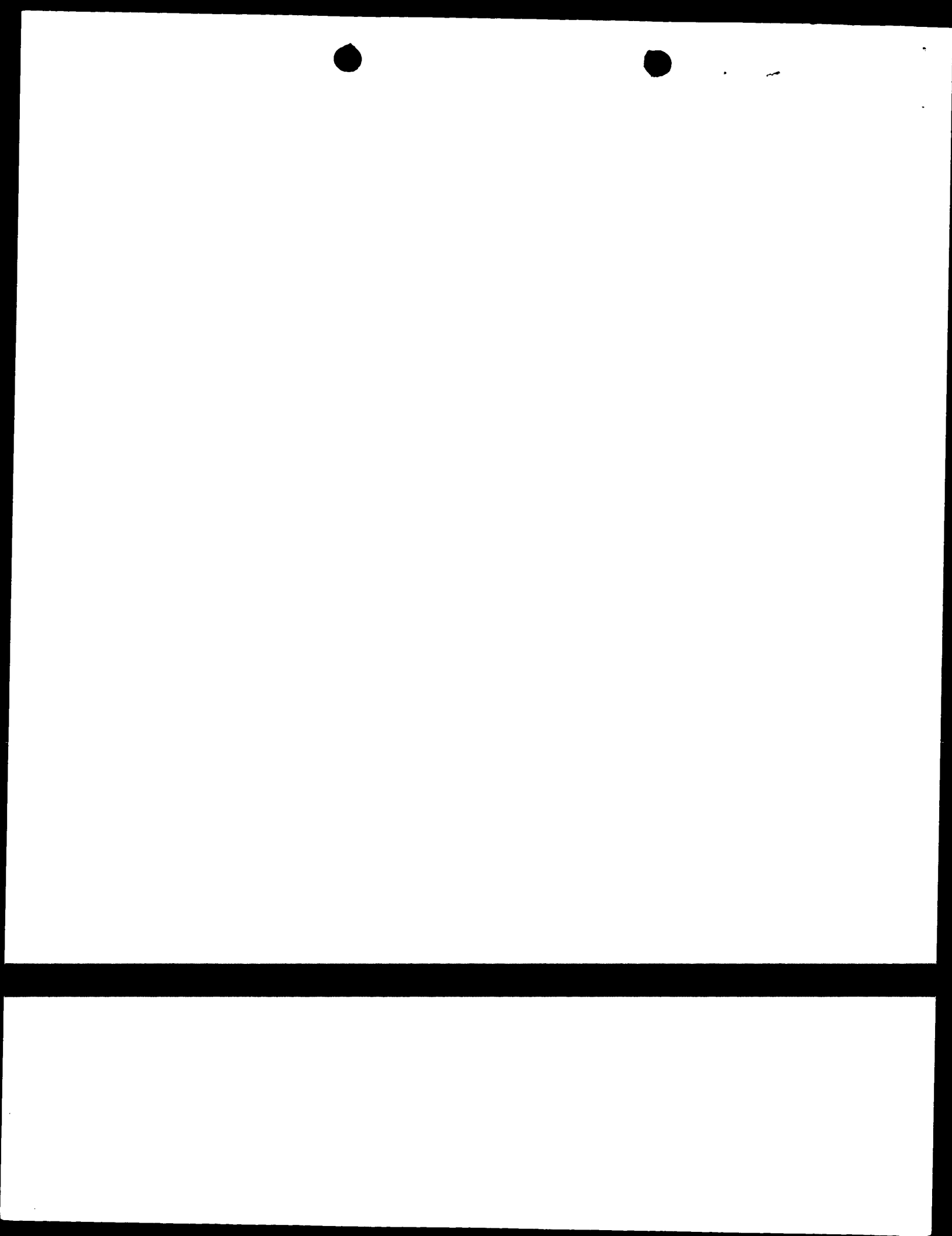
☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 3 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 08 September 2000 (08.09.00)	Date of completion of this report 12 September 2001 (12.09.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/02780

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages 1-6,8-14, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages 7, filed with the letter of 04 May 2001 (04.05.2001)
- ☒ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages 1-10, filed with the letter of 04 May 2001 (04.05.2001)
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/02780

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	- / -	YES
	Claims	1 - 10	NO
Inventive step (IS)	Claims	- / -	YES
	Claims	1 - 10	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 10	YES
	Claims	- / -	NO

2. Citations and explanations**1.**

This report makes reference to the following documents
(D) :

D1: EP-A-0 862 858

D2: EP-A-0 862 859.

D1 is mentioned in the present application but was not cited in the international search report.

2.

The subject matter of Claims 1-10 is not novel (PCT Article 33(2)).

D1 discloses a copolymer with antimicrobial efficacy and a process for its production involving the polymerization of tert-butylaminoethyl acrylate (a secondary amine) and at least one further aliphatically unsaturated monomer (see Claim 6). In this process, the secondary amine can be copolymerized with a plurality of other monomers (page 3, lines 11-49). They can be copolymerized either on a substrate, possibly in the presence of an initiator, or by radiation-induced grafting directly on a substrate surface (Examples 3 and 4). The polymers produced in this way are used for antimicrobial coating in the sanitary ware and

health sectors. They can also be used as finishes (cf. page 4, line 57 to page 5, line 6; and page 2, lines 34-36). The polymers produced in accordance with the process of the present application can be both homopolymers and copolymers according to the chosen definition in the claims. Copolymers are described in D1, which means that Claims 1-10 of the present application are not novel.

NB: a process for the preparation of the corresponding homopolymers is likewise known (see D2, examples).

3.

If amended claims which are novel over D1 and D2 are filed, the following points concerning the acknowledgement of inventive step will need to be noted.

According to the applicant, the problem addressed by the present application is to provide polymers with antimicrobial efficacy (page 2, lines 26-28). This is also the problem addressed by D1 (page 2, lines 56-58). In relation to D1, therefore, the present application evidently concerns a process for the preparation of other (alternative) polymers with antimicrobial efficacy. An inventive step can be acknowledged in such a case only if suitable evidence can be provided, e.g. by the submission of comparative examples, of a technical effect over the closest prior art (i.e. presumably D1 or D2), for example improved efficacy of the present compositions (see page 2, line 24). No such evidence has been found in the present application.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESSENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
O.Z. 5452-WO		
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)
PCT/EP 00/02780	30/03/2000	12/05/1999
Anmelder		
CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND ...		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

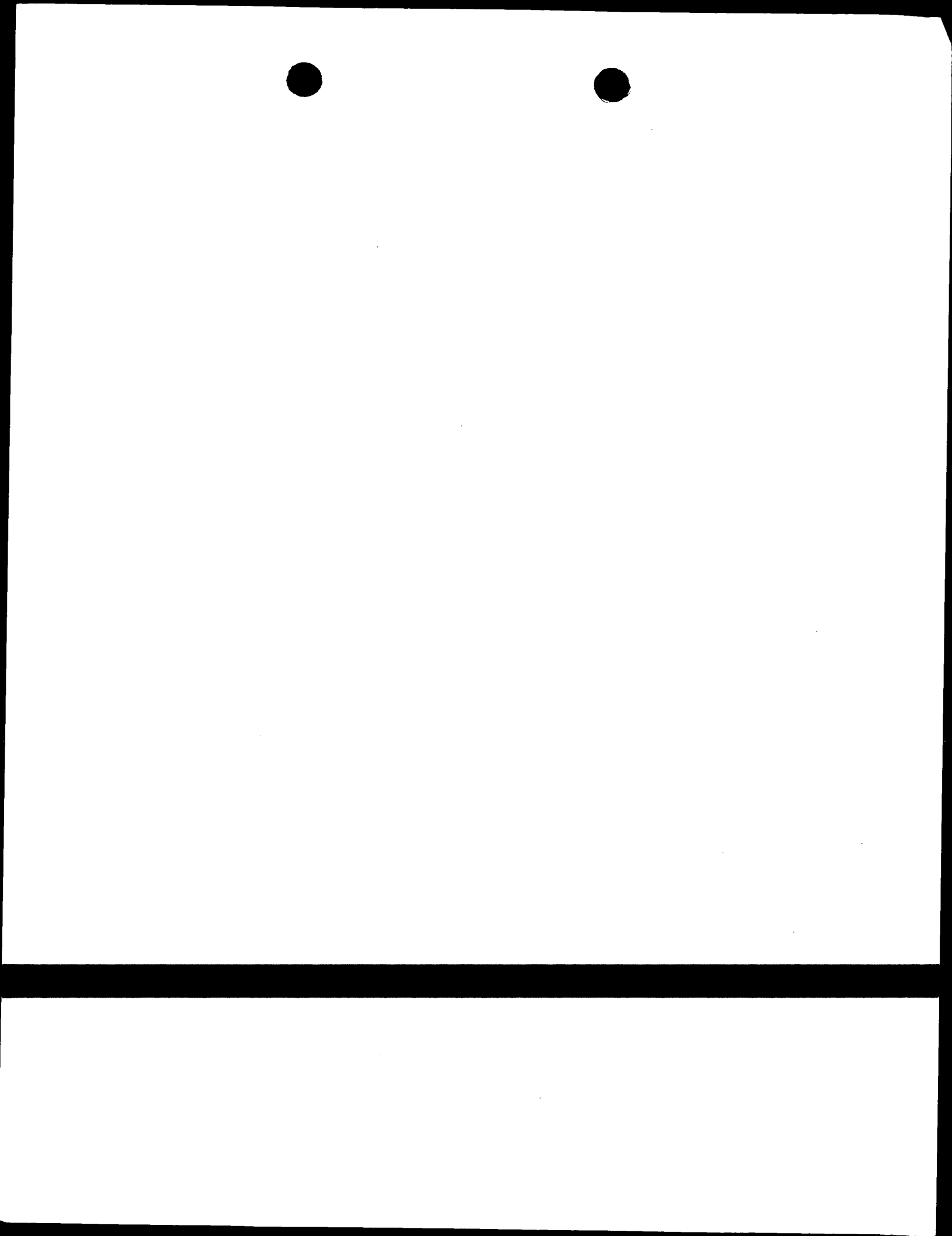
6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. ---

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

P 00/02780

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F220/34 A01N33/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 204 312 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS) 10. Dezember 1986 (1986-12-10) ---	
A	DE 196 46 965 A (RÖHM GMBH) 4. Juni 1998 (1998-06-04) ---	
A	EP 0 862 859 A (HÜLS AG) 9. September 1998 (1998-09-09) in der Anmeldung erwähnt ---	
A	WO 91 12282 A (H.B. FULLER LICENSING & FINANCING INC.) 22. August 1991 (1991-08-22) -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Juli 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cauwenberg, C



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP 00/02780

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 204312	A	10-12-1986	US 4708870 A	24-11-1987
			AU 584427 B	25-05-1989
			AU 5809286 A	11-12-1986
			BR 8602524 A	27-01-1987
			CA 1271893 A	17-07-1990
			DE 3673244 D	13-09-1990
			DK 258486 A	04-12-1986
			IL 78979 A	29-04-1990
			IN 166373 A	21-04-1990
			JP 61282304 A	12-12-1986
			NO 862189 A	04-12-1986
			NZ 216359 A	29-08-1989
<hr/>				
DE 19646965	A	04-06-1998	DE 19654897 A	04-06-1998
			AU 5051498 A	03-06-1998
			WO 9821253 A	22-05-1998
			EP 0938511 A	01-09-1999
<hr/>				
EP 862859	A	09-09-1998	DE 19709076 A	10-09-1998
			CA 2231120 A	06-09-1998
			JP 10251340 A	22-09-1998
			NO 980980 A	07-09-1998
<hr/>				
WO 9112282	A	22-08-1991	NONE	
<hr/>				



PCT

ORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08F 220/34, A01N 33/12		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/69933
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	23. November 2000 (23.11.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/02780		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, IL, JP, KR, NO, NZ, PL, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 30. März 2000 (30.03.00)		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(30) Prioritätsdaten: 199 21 900.1 12. Mai 1999 (12.05.99) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVA- TION MBH [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, D-45772 Marl (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OTTERS BACH, Peter [DE/DE]; Zum Beuel 14, D-51570 Windeck (DE). KOSSMANN, Beate [DE/DE]; Ribbertstrasse 13, D-58091 Hagen (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH; Patente - Marken, Bau 1042 - PB 15, D-45764 Marl (DE).			
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING INHERENTLY MICROBICIDAL POLYMER SURFACES			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG INHÄRENT MIKROBIZIDER POLYMER OBERFLÄCHEN			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to a method for producing antimicrobial polymers by the polymerisation of aliphatic unsaturated monomers which are at least simply functionalised by a secondary amino group. The antimicrobial polymers which are produced by the inventive method can be used as a microbicidal coating, among others, on hygiene articles or in the medical field and also in lacquers or protective paints.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von antimikrobiellen Polymeren durch Polymerisation von aliphatisch ungesättigten Monomeren, die mindestens einfach durch eine sekundäre Aminogruppe funktionalisiert sind. Die erfindungsgemäß hergestellten antimikrobiellen Polymere können als mikrobizide Beschichtung u. a. auf Hygieneartikeln oder im medizinischen Bereich sowie in Lacken oder Schutzanstrichen verwendet werden.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshon	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel			UG	Uganda

CG	Kongo	KE	Kenia	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CM	Kamerun			NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CN	China	KR	Republik Korea	PL	Polen		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	PT	Portugal		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RO	Rumänien		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	RU	Russische Föderation		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SD	Sudan		
EE	Estland	LR	Liberia	SE	Schweden		
				SG	Singapur		

Verfahren zur Herstellung inhärent mikrobizider Polymeroberflächen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung antimikrobieller Polymere durch Polymerisation von aminofunktionalisierten Monomeren und die Verwendung der so
5 hergestellten antimikrobiellen Polymere.

Desweiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung antimikrobieller Polymere durch Pfropfpolymerisation von aminofunktionalisierten Monomeren auf einem Substrat und die Verwendung der so hergestellten antimikrobiellen Substrate.

10

Besiedlungen und Ausbreitungen von Bakterien auf Oberflächen von Rohrleitungen, Behältern oder Verpackungen sind im hohen Maße unerwünscht. Es bilden sich häufig Schleimschichten, die Mikrobenpopulationen extrem ansteigen lassen, die Wasser-, Getränke- und Lebensmittelqualitäten nachhaltig beeinträchtigen und sogar zum Verderben der Ware sowie
15 zur gesundheitlichen Schädigung der Verbraucher führen können.

Aus allen Lebensbereichen, in denen Hygiene von Bedeutung ist, sind Bakterien fernzuhalten. Davon betroffen sind Textilien für den direkten Körperkontakt, insbesondere für den Intimbereich und für die Kranken- und Altenpflege. Außerdem sind Bakterien fernzuhalten von
20 Möbel- und Geräteoberflächen in Pflegestationen, insbesondere im Bereich der Intensivpflege und der Kleinstkinder-Pflege, in Krankenhäusern, insbesondere in Räumen für medizinische Eingriffe und in Isolierstationen für kritische Infektionsfälle sowie in Toiletten.

Gegenwärtig werden Geräte, Oberflächen von Möbeln und Textilien gegen Bakterien im
25 Bedarfsfall oder auch vorsorglich mit Chemikalien oder deren Lösungen sowie Mischungen behandelt, die als Desinfektionsmittel mehr oder weniger breit und massiv antimikrobiell wirken. Solche chemischen Mittel wirken unspezifisch, sind häufig selbst toxisch oder reizend oder bilden gesundheitlich bedenkliche Abbauprodukte. Häufig zeigen sich auch Unverträglichkeiten bei entsprechend sensibilisierten Personen.

30

Eine weitere Vorgehensweise gegen oberflächige Bakterienausbreitungen stellt die Einarbeitung antimikrobiell wirkender Substanzen in eine Matrix dar.

Tert.-Butylaminoethylmethacrylat ist ein handelsübliches Monomer der Methacrylatchemie und wird insbesondere als hydrophiler Bestandteil in Copolymerisationen eingesetzt. So wird in EP-PS 0 290 676 der Einsatz verschiedener Polyacrylate und Polymethacrylate als Matrix für die Immobilisierung von bakteriziden quaternären Ammoniumverbindungen beschrieben.

5

Aus einem anderen technischen Bereich offenbart US-PS 4 532 269 ein Terpolymer aus Butylmethacrylat, Tributylzinnmethacrylat und tert.-Butylaminoethylmethacrylat. Dieses Polymer wird als antimikrobieller Schiffsanstrich verwendet, wobei das hydrophile tert.-Butylaminoethylmethacrylat die langsame Erosion des Polymers fördert und so das
10 hochtoxische Tributylzinnmethacrylat als antimikrobiellen Wirkstoff freisetzt.

In diesen Anwendungen ist das mit Aminomethacrylaten hergestellte Copolymer nur Matrix oder Trägersubstanz für zugesetzte mikrobizide Wirkstoffe, die aus dem Trägerstoff diffundieren oder migrieren können. Polymere dieser Art verlieren mehr oder weniger schnell
15 ihre Wirkung, wenn an der Oberfläche die notwendige „minimale inhibitorische Konzentration,, (MIK) nicht mehr erreicht wird.

Aus den europäischen Patentanmeldungen 0 862 858 und 0 862 859 ist bekannt, daß Homo- und Copolymere von tert.-Butylaminoethylmethacrylat, einem Methacrylsäureester mit
20 sekundärer Aminofunktion, inhärent mikrobizide Eigenschaften besitzen. Um unerwünschten Anpassungsvorgängen der mikrobiellen Lebensformen, gerade auch in Anbetracht der aus der Antibiotikaforschung bekannten Resistenzentwicklungen von Keimen, wirksam entgegenzutreten, müssen auch zukünftig Systeme auf Basis neuartiger Zusammensetzungen und verbesserter Wirksamkeit entwickelt werden.

25

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neuartige, antimikrobiell

Verbreitung von Bakterien auf Oberflächen verhindern.

30 Es wurde nun überraschend gefunden, daß durch Polymerisation von aliphatisch ungesättigten Monomeren, die mindestens einfach durch eine sekundäre Aminogruppe funktionalisiert sind, Polymere mit einer Oberfläche erhalten werden, die dauerhaft mikrobizid ist, durch Lösemittel

und physikalische Beanspruchung nicht angegriffen wird und keine Migration zeigt. Dabei ist es nicht nötig, weitere biozide Wirkstoffe einzusetzen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von antimikrobiellen Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß aliphatisch ungesättigte Monomere, die mindestens
5 einfach durch eine sekundäre Aminogruppe funktionalisiert sind, polymerisiert werden.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten, mindestens einfach durch eine sekundäre Aminogruppe funktionalisierten, aliphatisch ungesättigten Monomeren können einen
10 Kohlenwasserstoffrest von bis zu 50, bevorzugt bis zu 30, besonders bevorzugt bis zu 22 Kohlenstoffatomen aufweisen. Die Substituenten der Aminogruppe können aliphatische oder vinyliche Kohlenwasserstoffreste wie Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Acrylreste oder cyclische Kohlenwasserstoffreste wie substituierte oder unsubstituierte Phenyl- oder Cyclohexylreste mit
15 bis zu 25 Kohlenstoffatomen aufweisen. Weiterhin kann die Aminogruppe auch durch Keto- oder Aldehydgruppen wie Acryloyl- oder Oxogruppen substituiert sein.

Um eine ausreichende Polymerisationsgeschwindigkeit zu erreichen, sollten die erfindungsgemäß eingesetzten Monomere eine Molmasse von unter 900, bevorzugt unter 550
20 g/mol aufweisen.

In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können einfach durch eine sekundäre Aminogruppe funktionalisierte, aliphatische ungesättigte Monomere der allgemeinen Formel



mit R_1 : Verzweigter, unverzweigter oder cyclischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 50 C-Atomen, die durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein können und

30 R_2 : Verzweigter, unverzweigter oder cyclischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 25 C-Atomen, die durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein können,

eingesetzt werden.

Als Monomerbausteine eignen neben den in den europäischen Anmeldungen 0 862 858 und 0 862 859 beschriebenen sekundäraminofunktionalisierten Acryl- bzw. Methacrylsäureestern
5 alle aliphatisch ungesättigten Monomere, die zumindest eine sekundäre Aminofunktion besitzen, wie z. B. 3-Phenylmethyldamino-2-butensäureethylester, 3-Ethylamino-2-butensäureethylester, 3-Methyldamino-2-butensäureethylester, 3-Methyldamino-1-phenyl-2-propen-1-on, 2-Methyl-N-4-methyldamino-1-anthrachinoyl-acrylamid, N-9,10-Dihydro-4-(4-methylphenyldamino)-9,10-dioxo-1-anthrachinyld-2-methyl-propenamid, 2-Hydroxy-3-(3-
10 triethoxysilylpropyldamino)-2-propensäurepropylester, 1-(1-Methylethylamino)-3-(2-(2-propenyl)-phenoxy)-2-propanolhydrochlorid, 3-Phenyldamino-3-methyl-2-butensäureethylester, 1-(1-Methylethylamino)-3-(2-(2-propenyloxy)-phenoxy)-2-propanolhydrochlorid, 2-Acrylamido-2-methoxyessigsäuremethylester, 2-Acetamidoacrylsäuremethylester, Acrylsäure-tert.-butylamid, 2-Hydroxy-N-2-propenyl-benzamid, N-Methyl-2-propenamid.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch durch Polymerisation der mindestens einfach durch eine sekundäre Aminogruppe funktionalisierten Monomere auf einem Substrat durchgeführt werden. Es wird eine physisorbierte Beschichtung aus dem antimikrobiellen Copolymer auf dem Substrat erhalten.

20

Als Substratmaterialien eignen sich vor allem alle polymeren Kunststoffe, wie z. B. Polyurethane, Polyamide, Polyester und -ether, Polyetherblockamide, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polycarbonate, Polyorganosiloxane, Polyolefine, Polysulfone, Polyisopren, Poly-Chloropren, Polytetrafluorethylen (PTFE), entsprechende Copolymere und Blends sowie
25 natürliche und synthetische Kautschuke, mit oder ohne strahlungssensitive Gruppen. Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich auch auf Oberflächen von lackierten oder anderweitig

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die antimikrobiellen
30 Polymere durch Pfropfpolymerisation eines Substrats mit einem mindestens einfach durch eine sekundäre Aminogruppe funktionalisierten, aliphatisch ungesättigten Monomeren erhalten werden. Die Pfropfung des Substrats ermöglicht eine kovalente Anbindung des

antimikrobiellen Polymers an das Substrat. Als Substrate können alle polymeren Materialien, wie die bereits genannten Kunststoffe eingesetzt werden.

Die Oberflächen der Substrate können vor der Pfropfcopolymerisation nach einer Reihe von Methoden aktiviert werden. Hier können alle Standardmethoden zur Aktivierung von polymeren Oberflächen zum Einsatz kommen; Beispielsweise ist die Aktivierung des Substrats vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung, Coronabehandlung, Beflammung, Ozonisierung, elektrische Entladung der γ -Strahlung, eingesetzte Methoden. Zweckmäßig werden die Oberflächen zuvor in bekannter Weise mittels eines Lösemittels von Ölen, Fetten oder anderen Verunreinigungen befreit.

Die Aktivierung der Substrate kann durch UV-Strahlung im Wellenlängenbereich 170- 400 nm, bevorzugt 170-250 nm erfolgen. Eine geeignete Strahlenquelle ist z. B ein UV-Excimer-Gerät HERAEUS Noblelight, Hanau, Deutschland. Aber auch Quecksilberdampflampen eignen sich zur Substrataktivierung, sofern sie erhebliche Strahlungsanteile in den genannten Bereichen emittieren. Die Expositionszeit beträgt im allgemeinen 0.1 Sekunden bis 20 Minuten, vorzugsweise 1 Sekunde bis 10 Minuten.

Die Aktivierung der Standardpolymeren mit UV-Strahlung kann weiterhin mit einem zusätzlichen Photosensibilisator erfolgen. Hierzu wird der Photosensibilisator, wie z. B. Benzophenon auf die Substratoberfläche aufgebracht und bestrahlt. Dies kann ebenfalls mit einer Quecksilberdampflampe mit Expositionszeiten von 0.1 Sekunden bis 20 Minuten, vorzugsweise 1 Sekunde bis 10 Minuten, erfolgen.

Die Aktivierung kann erfindungsgemäß auch durch Plasmabehandlung mittels eines RF- oder Mikrowellenplasma (Hexagon, Fa. Technics Plasma, 85551 Kirchheim, Deutschland) in Luft, Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre erreicht werden. Die Expositionszeiten betragen im allgemeinen 2 Sekunden bis 30 Minuten, vorzugsweise 5 Sekunden bis 10 Minuten. Der Energieeintrag liegt bei Laborgeräten zwischen 100 und 500 W, vorzugsweise zwischen 200 und 300 W.

Weiterhin lassen sich auch Corona-Geräte (Fa. SOFTAL, Hamburg, Deutschland) zur Aktivierung verwenden. Die Expositionszeiten betragen in diesem Falle in der Regel 1 bis 10 Minuten, vorzugsweise 1 bis 60 Sekunden.

- 5 Die Aktivierung durch elektrische Entladung, Elektronen- oder γ -Strahlen (z. B. aus einer Kobalt-60-Quelle) sowie die Ozonisierung ermöglicht kurze Expositionszeiten, die im allgemeinen 0.1 bis 60 Sekunden betragen.

- Eine Beflammung von Substrat-Oberflächen führt ebenfalls zu deren Aktivierung. Geeignete
10 Geräte, insbesondere solche mit einer Barriere-Flammfront, lassen sich auf einfache Weise bauen oder beispielsweise beziehen von der Fa. ARCOTEC, 71297 Mönsheim, Deutschland. Sie können mit Kohlenwasserstoffen oder Wasserstoff als Brenngas betrieben werden. In jedem Fall muß eine schädliche Überhitzung des Substrats vermieden werden, was durch innigen Kontakt mit einer gekühlten Metallfläche auf der von der Beflammungsseite
15 abgewandten Substratoberfläche leicht erreicht wird. Die Aktivierung durch Beflammung ist dementsprechend auf verhältnismäßig dünne, flächige Substrate beschränkt. Die Expositionszeiten belaufen sich im allgemeinen auf 0.1 Sekunde bis 1 Minute, vorzugsweise 0.5 bis 2 Sekunden, wobei es sich ausnahmslos um nicht leuchtende Flammen behandelt und die Abstände der Substratoberflächen zur äußeren Flammenfront 0.2 bis 5 cm, vorzugsweise
20 0.5 bis 2 cm betragen.

- Die so aktivierten Substratoberflächen werden nach bekannten Methoden, wie Tauchen, Sprühen oder Streichen, mit aliphatisch ungesättigten Monomeren, die mindestens einfach durch eine sekundäre Aminogruppe funktionalisiert sind, gegebenenfalls in Lösung,
25 beschichtet. Als Lösemittel haben sich Wasser und Wasser-Ethanol-Gemische bewährt, doch sind auch andere Lösemittel verwendbar, sofern sie ein ausreichendes Lösevermögen für die

- beispielsweise Ethanol, Methanol, Methylethylketon, Diethylether, Dioxan, Hexan, Heptan, Benzol, Toluol, Chloroform, Dichlormethan, Tetrahydrofuran und Acetonitril. Lösungen mit
30 Monomerengehalten von 1 bis 10 Gew.-%, beispielsweise mit etwa 5 Gew.-% haben sich in der Praxis bewährt und ergeben im allgemeinen in einem Durchgang zusammenhängende, die

Substratoberfläche bedeckende Beschichtungen mit Schichtdicken, die mehr als 0.1 μm betragen können.

Die Propfcopolymerisation der auf die aktivierten Oberflächen aufgetragenen Monomeren kann
5 zweckmäßig durch Strahlen im kurzwelligen Segment des sichtbaren Bereiches oder im
langwelligen Segment des UV-Bereiches der elektromagnetischen Strahlung initiiert werden.
Gut geeignet ist z. B. die Strahlung eines UV-Excimers der Wellenlängen 250 bis 500 nm,
vorzugsweise von 290 bis 320 nm. Auch hier sind Quecksilberdampflampen geeignet, sofern
sie erhebliche Strahlungsanteile in den genannten Bereichen emittieren. Die Expositionszeiten
10 betragen im allgemeinen 10 Sekunden bis 30 Minuten, vorzugsweise 2 bis 15 Minuten.

Weiterhin läßt sich eine Pfcopolymerisation auch durch ein Verfahren erreichen, das in der
europäischen Patentanmeldung 0 872 512 beschrieben ist, und auf einer Pfcopolymerisation
von eingequollenen Monomer- und Initiator-molekülen beruht.

15

Im erfindungsgemäßen Verfahren können weitere aliphatisch ungesättigte Monomere, neben
den durch eine sekundäre Aminogruppe funktionalisierten Monomeren, verwendet werden. So
kann als Monomerenmischung ein mindestens einfach durch eine sekundäre Aminogruppe
funktionalisiertes aliphatisch ungesättigtes Monomer mit Acrylaten oder Methacrylaten, z. B.
20 Acrylsäure, tert.-Butylmethacrylat oder Methylmethacrylat, Styrol, Vinylchlorid, Vinylether,
Acrylamide, Acrylnitril, Olefine (Ethylen, Propylen, Butylen, Isobutylen), Allylverbindungen,
Vinylketone, Vinylsäure, Vinylacetat oder Vinylester eingesetzt werden.

Die nach den erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten antimikrobiellen Polymere aus
25 aliphatisch ungesättigten Monomeren, die mindestens einfach durch eine sekundäre
Aminogruppe funktionalisiert sind, zeigen auch ohne Pfcopolymerisation auf einer Substratoberfläche ein
mikrobizides oder antimikrobielles Verhalten.

Wird das erfindungsgemäße Verfahren ohne Pfcopolymerisation direkt auf der Substratoberfläche
30 angewendet, so können übliche Radikalinitiatoren zugesetzt werden. Als Initiatoren lassen sich
u. a. Azonitrile, Alkylperoxide, Hydroperoxide, Acylperoxide, Peroxoketone, Perester,
Peroxcarbonate, Peroxodisulfat, Persulfat und alle üblichen Photoinitiatoren wie z. B.

Acetophenone, α -Hydroxyketone, Dimethylketale und Benzophenon verwenden. Die Polymerisationsinitiierung kann weiterhin auch thermisch oder wie bereits ausgeführt, durch elektromagnetische Strahlung, wie z. B. UV-Licht oder γ -Strahlung erfolgen.

5

Verwendung der modifizierten Polymersubstrate

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten antimikrobiellen Polymere zur Herstellung von antimikrobiell wirksamen Erzeugnissen und die so hergestellten Erzeugnisse als solche. Die Erzeugnisse können
10 erfindungsgemäß modifizierte Polymersubstrate enthalten oder aus diesen bestehen. Solche Erzeugnisse basieren vorzugsweise auf Polyamiden, Polyurethanen, Polyetherblockamiden, Polyesteramiden oder -imiden, PVC, Polyolefinen, Silikonen, Polysiloxanen, Polymethacrylat oder Polyterephthalaten, die mit erfindungsgemäß hergestellten Polymeren modifizierte Oberflächen aufweisen.

15

Antimikrobiell wirksame Erzeugnisse dieser Art sind beispielsweise und insbesondere Maschinenteile für die Lebensmittelverarbeitung, Bauteile von Klimaanlage, Bedachungen, Badezimmer- und Toilettenartikel, Küchenartikel, Komponenten von Sanitäreinrichtungen, Komponenten von Tierkäfigen und -behausungen, Spielwaren, Komponenten in
20 Wassersystemen, Lebensmittelverpackungen, Bedienelemente (Touch Panel) von Geräten und Kontaktlinsen.

Außerdem sind Gegenstände der vorliegenden Erfindung die Verwendung der mit erfindungsgemäß hergestellten antimikrobiellen Polymeren an der Oberfläche modifizierten
25 Polymersubstrate zur Herstellung von Hygieneerzeugnissen oder medizintechnischen Artikeln. Die obigen Ausführungen über bevorzugte Materialien gelten entsprechend. Solche ~~Hygieneerzeugnisse sind beispielsweise Zahnbürsten, Toilettenartikel, Küchen- und~~
~~Verpackungsmaterialien. Unter die Bezeichnung Hygieneartikel fallen auch andere~~
30 Gegenstände, die u.U. mit vielen Menschen in Berührung kommen, wie Telefonhörer, Handläufe von Treppen, Tür- und Fenstergriffe sowie Haltegriffe und -griffe in öffentlichen Verkehrsmitteln. Medizintechnische Artikeln sind z. B. Katheter, Schläuche, Abdeckfolien oder auch chirurgische Bestecke.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Polymere, Copolymere oder Pflropfpolymere können überall verwendet werden, wo es auf möglichst bakterienfreie d.h. mikrobizide Oberflächen oder Oberflächen mit Antihafteigenschaften ankommt. Verwendungsbeispiele für nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte mikrobizide

5 Polymere oder Pflropfpolymere sind insbesondere Lacke, Schutzanstriche oder Beschichtungen in den folgenden Bereichen:

- Marine: Schiffsrümpfe, Hafenanlagen, Bojen, Bohrplattformen, Ballastwassertanks,
- Haus: Bedachungen, Keller, Wände, Fassaden, Gewächshäuser, Sonnenschutz,
- 10 Gartenzäune, Holzschutz
- Sanitär: Öffentliche Toiletten, Badezimmer, Duschvorhänge, Toilettenartikel, Schwimmbad, Sauna, Fugen, Dichtmassen
- Lebensmittel: Maschinen, Küche, Küchenartikel, Schwämme, Spielwaren, Lebensmittelverpackungen, Milchverarbeitung, Trinkwassersysteme, Kosmetik
- 15 - Maschinenteile: Klimaanlage, Ionentauscher, Brauchwasser, Solaranlagen, Wärmetauscher, Bioreaktoren, Membranen
- Medizintechnik: Kontaktlinsen, Windeln, Membranen, Implantate
- Gebrauchsgegenstände: Autositze, Kleidung (Strümpfe, Sportbekleidung), Krankenhauseinrichtungen, Türgriffe, Telefonhörer, Öffentliche Verkehrsmittel, Tierkäfige,
- 20 Registriertassen, Teppichboden, Tapeten

Zur weiteren Beschreibung der vorliegenden Erfindung werden die folgenden Beispiele gegeben, die die Erfindung weiter erläutern, nicht aber ihren Umfang begrenzen sollen, wie er in den Patentansprüchen dargelegt ist.

25

Beispiel 1:

Eine Polyamid 12-Folie wird 2 Minuten bei einem Druck von 1 mbar der 172 nm-Strahlung einer Excimerstrahlungsquelle der Fa. Heraeus ausgesetzt. Die so aktivierte Folie wird unter Schutzgas in einen Bestrahlungsreaktor gelegt und fixiert. Daraufhin wird die Folie im

30 Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung von 3 g 2-Acrylamido-2-methoxyessigsäuremethylester (Fa. Aldrich) und 97 g Methanol überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine

Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 15 Minuten. Die Folie wird anschließend entnommen und mit 30 ml Methanol abgespült. Die Folie wird dann 12 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Folie in Wasser 5 mal 6 Stunden bei 30° C extrahiert, dann bei 50° C 12 Stunden getrocknet.

Im Anschluß wird die Rückseite der Folie in gleicher Weise behandelt, so daß man abschließend eine beidseitig mit gepfropftem Polymer beschichtete Polyamidfolie erhält.

10 Beispiel 1a:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 1 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

Beispiel 1b:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 1 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4 abgefallen.

25 Beispiel 2:

Eine Polyamid 12-Folie wird 2 Minuten bei einem Druck von 1 mbar der 172 nm-Strahlung

Schutzgas in einen Bestrahlungsreaktor gelegt und fixiert. Daraufhin wird die Folie im Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung von 3 g 2-Acetamidoacrylsäuremethylester (Fa. Aldrich) und 97 g Methanol überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die

Belichtungsdauer beträgt 15 Minuten. Die Folie wird anschließend entnommen und mit 30 ml Methanol abgespült. Die Folie wird dann 12 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Folie in Wasser 5 mal 6 Stunden bei 30° C extrahiert, dann bei 50° C 12 Stunden getrocknet.

5

Im Anschluß wird die Rückseite der Folie in gleicher Weise behandelt, so daß man abschließend eine beidseitig mit gepropftem Polymer beschichtete Polyamidfolie erhält.

Beispiel 2a:

- 10 Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 2 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4 abgefallen.

15

Beispiel 2b:

- Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 2 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl
20 im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4 abgefallen.

Beispiel 3:

- 25 Eine Polyamid 12-Folie wird 2 Minuten bei einem Druck von 1 mbar der 172 nm-Strahlung einer Excimerstrahlungsquelle der Fa. Heraeus ausgesetzt. Die so aktivierte Folie wird unter Schutzgas in einen Bestrahlungsreaktor gelegt und fixiert. Daraufhin wird die Folie im Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung von 3 g Acrylsäure-tert.-butylamid (Fa. Aldrich) und 97 g Methanol überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im
30 Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 15 Minuten. Die Folie wird anschließend entnommen und mit 30 ml

Methanol abgespült. Die Folie wird dann 12 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Folie in Wasser 5 mal 6 Stunden bei 30° C extrahiert, dann bei 50° C 12 Stunden getrocknet.

- 5 Im Anschluß wird die Rückseite der Folie in gleicher Weise behandelt, so daß man abschließend eine beidseitig mit gepfropftem Polymer beschichtete Polyamidfolie erhält.

Beispiel 3a:

- 10 Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 3 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

15 Beispiel 3b:

- Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 3 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4 abgefallen.
- 20

Beispiel 4:

- Eine Polyamid 12-Folie wird 2 Minuten bei einem Druck von 1 mbar der 172 nm-Strahlung einer Excimerstrahlungsquelle der Fa. Heraeus ausgesetzt. Die so aktivierte Folie wird unter Schutzgas in einen Bestrahlungsreaktor gelegt und fixiert. Daraufhin wird die Folie im Bestrahlungsreaktor mit 20 ml einer Mischung aus 3 g 2-Acyldimethyl-2-methoxyessigsäuremethylester (Fa. Aldrich), 2 g Methacrylnitril (Fa. Aldrich) und 50 g Methanol überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 15 Minuten. Die Folie wird anschließend entnommen und mit 30 ml Methanol abgespült. Die Folie wird
- 30

dann 12 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Folie in Wasser 5 mal 6 Stunden bei 30° C extrahiert, dann bei 50° C 12 Stunden getrocknet.

Im Anschluß wird die Rückseite der Folie in gleicher Weise behandelt, so daß man
5 abschließend eine beidseitig mit gepfropftem Polymer beschichtete Polyamidfolie erhält.

Beispiel 4a:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 4 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer
10 Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

Beispiel 4b:

15 Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 4 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4 abgefallen.

20

Beispiel 5:

Eine Polyamid 12-Folie wird 2 Minuten bei einem Druck von 1 mbar der 172 nm-Strahlung einer Excimerstrahlungsquelle der Fa. Heraeus ausgesetzt. Die so aktivierte Folie wird unter
25 Schutzgas in einen Bestrahlungsreaktor gelegt und fixiert. Daraufhin wird die Folie im Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung von 3 g 2-Acetamidoacrylsäuremethylester (Fa. Aldrich), 2 g Methylmethacrylat (Fa. Aldrich) und 95 g Methanol überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308
30 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 15 Minuten. Die Folie wird anschließend entnommen und mit 30 ml Methanol abgespült. Die Folie wird dann 12

Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Folie in Wasser 5 mal 6 Stunden bei 30° C extrahiert, dann bei 50° C 12 Stunden getrocknet.

Im Anschluß wird die Rückseite der Folie in gleicher Weise behandelt, so daß man
5 abschließend eine beidseitig mit gepfropftem Polymer beschichtete Polyamidfolie erhält.

Beispiel 5a:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 5 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach einer
10 Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von *Staphylococcus aureus* mehr nachweisbar.

Beispiel 5b:

15 Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 5 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4 abgefallen.

20

Zusätzlich zur oben beschriebenen mikrobiziden Wirksamkeit gegenüber Zellen von *Pseudomonas aeruginosa* und *Staphylococcus aureus* zeigten alle Proben ebenfalls eine mikrobizide Wirkung gegenüber Zellen von *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli*, *Rhizopus oryzae*, *Candida tropicalis* und *Tetrahymena pyriformis*.

25

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von antimikrobiellen Polymeren,
dadurch gekennzeichnet,

5 daß aliphatisch ungesättigte Monomere, die mindestens einfach durch eine sekundäre Aminogruppe funktionalisiert sind, polymerisiert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,

10 daß aliphatisch ungesättigte, durch eine sekundäre Aminogruppe funktionalisierte Monomere der allgemeinen Formel



15 mit R_1 : Verzweigter, unverzweigter oder cyclischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 50 C-Atomen, die durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein können und

R_2 : Verzweigter, unverzweigter oder cyclischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 25 C-Atomen, die
20 durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein können,
eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,

25 daß die Polymerisation mit weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren durchgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,

30 daß die Polymerisation auf einem Substrat durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,
daß die Polymerisation als Pfropfpolymerisation eines Substrats durchgeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5,

5 dadurch gekennzeichnet,
daß das Substrat vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung, Koronabehandlung, Beflammung, Ozonisierung, elektrische Entladung oder γ -Strahlung aktiviert wird.

10 7. Verfahren nach Anspruch 5,

dadurch gekennzeichnet,
daß das Substrat vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung mit einem Photosensibilisator aktiviert wird.

15 8. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 7 hergestellten antimikrobiellen Polymeren zur Herstellung von Erzeugnissen mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Polymer.

20 9. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 7 hergestellten antimikrobiellen Polymeren zur Herstellung von medizintechnischen Artikeln mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Polymer.

25 10. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 7 hergestellten antimikrobiellen Polymeren zur Herstellung von Hygieneartikeln mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Polymer.

Polymeren in Lacken, Schutzanstrichen oder Beschichtungen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EU/00/02780

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F220/34 A01N33/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 204 312 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS) 10 December 1986 (1986-12-10)	
A	DE 196 46 965 A (RÖHM GMBH) 4 June 1998 (1998-06-04)	
A	EP 0 862 859 A (HÜLS AG) 9 September 1998 (1998-09-09) cited in the application	
A	WO 91 12282 A (H.B. FULLER LICENSING & FINANCING INC.) 22 August 1991 (1991-08-22)	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 July 2000

Date of mailing of the international search report

02/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

EP 00/02780

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 204312	A	10-12-1986	US 4708870 A	24-11-1987
			AU 584427 B	25-05-1989
			AU 5809286 A	11-12-1986
			BR 8602524 A	27-01-1987
			CA 1271893 A	17-07-1990
			DE 3673244 D	13-09-1990
			DK 258486 A	04-12-1986
			IL 78979 A	29-04-1990
			IN 166373 A	21-04-1990
			JP 61282304 A	12-12-1986
			NO 862189 A	04-12-1986
			NZ 216359 A	29-08-1989
DE 19646965	A	04-06-1998	DE 19654897 A	04-06-1998
			AU 5051498 A	03-06-1998
			WO 9821253 A	22-05-1998
			EP 0938511 A	01-09-1999
EP 862859	A	09-09-1998	DE 19709076 A	10-09-1998
			CA 2231120 A	06-09-1998
			JP 10251340 A	22-09-1998
			NO 980980 A	07-09-1998
WO 9112282	A	22-08-1991	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte  Aktenzeichen
PCT/EP 00/02780

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F220/34 A01N33/12

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 204 312 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS) 10. Dezember 1986 (1986-12-10) ----	
A	DE 196 46 965 A (RÖHM GMBH) 4. Juni 1998 (1998-06-04) ----	
A	EP 0 862 859 A (HÜLS AG) 9. September 1998 (1998-09-09) in der Anmeldung erwähnt ----	
A	WO 91 12282 A (H.B. FULLER LICENSING & FINANCING INC.) 22. August 1991 (1991-08-22) -----	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Juli 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/08/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cauwenberg, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

EP 00/02780

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 204312 A	10-12-1986	US 4708870 A	24-11-1987
		AU 584427 B	25-05-1989
		AU 5809286 A	11-12-1986
		BR 8602524 A	27-01-1987
		CA 1271893 A	17-07-1990
		DE 3673244 D	13-09-1990
		DK 258486 A	04-12-1986
		IL 78979 A	29-04-1990
		IN 166373 A	21-04-1990
		JP 61282304 A	12-12-1986
		NO 862189 A	04-12-1986
		NZ 216359 A	29-08-1989
DE 19646965 A	04-06-1998	DE 19654897 A	04-06-1998
		AU 5051498 A	03-06-1998
		WO 9821253 A	22-05-1998
		EP 0938511 A	01-09-1999
EP 862859 A	09-09-1998	DE 19709076 A	10-09-1998
		CA 2231120 A	06-09-1998
		JP 10251340 A	22-09-1998
		NO 980980 A	07-09-1998
WO 9112282 A	22-08-1991	KEINE	